

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-092057

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

G03C 1/015

G03C 7/00

G03C 7/20

(21)Application number : 11-268662

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1999

(72)Inventor : HOSOYA YOICHI
NISHIMURA RYOJI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide photographic sensitive material using a silver halide emulsion high in sensitivity and superior in resistance to deterioration of photographic performances due to pressure to be applied.

SOLUTION: The silver halide photographic sensitive material is provided on a support with at least one photosensitive silver halide emulsion layer and this emulsion layer contains silver halide grains each having a projected grain diameter of $\geq 2.0 \mu\text{m}$ occupying $\geq 50\%$ of the projection areas of the total silver halide grains, and this photosensitive material is characterized by the fact that $\geq 80\%$ of the silver halide grains having projected grain diameter of $\geq 2.0 \mu\text{m}$ are not subjected to stress dislocation at the time of being applied to a specified pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-92057

(P2001-92057A)

(43) 公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 1/035

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

キーワード(参考)

2 H 0 1 6

B 2 H 0 2 3

G

H

K

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-268662

(22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 細谷 陽一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 西村 亮治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

Fターム(参考) 2H016 BA00 BB00 BB01 BB02 BB03
BC01

2H023 BA00 BA01 BA03 BA04 BA05

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度で、圧力負荷による写真性劣化耐性に優れたハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層に含まれる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が投影面積径が2.0 μ m以上のハロゲン化銀粒子により占められており、該感光材料に特定の圧力を付加した際に該投影面積径が2.0 μ m以上のハロゲン化銀粒子の80%以上(粒子数)が応力転位を含まないものであることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層に含まれる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が投影面積径が2.0 μ m以上のハロゲン化銀粒子により占められており、該感光材料に特定の圧力を付加した際に該投影面積径が2.0 μ m以上のハロゲン化銀粒子の80%以上（粒子数）が応力転位を含まないものであることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上がアスペクト比が2以上の平板粒子であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上がアスペクト比が10以上の平板粒子であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、主表面の中心から80%以内に転位線が存在しない粒子が粒子全体の90%以上を占めることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、該粒子の中心部から70%以内の平均Ag1含有率が5モル%以上であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、該粒子が実質的にコーナー部のみに転位が局在化していることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項7】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、該粒子が実質的にハロゲン化銀基盤粒子にハロゲン化銀のエピタキシャルが接合している形態をとることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項8】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、少なくとも全銀量の50%以上の粒子成長が、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液との添加と同時に、成長が行われている容器外で形成されたヨウ化銀微粒子を成長が行われている容器に添加することにより行われたことを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項9】 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、少なくとも全銀量の50%以上の粒子成長が、成長が行われている容器外で形成されたヨウ化銀微粒子を成長が行われている容器に添加することにより行われたことを特徴とする請求項1ないし7の

いずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項10】 前記の感光性ハロゲン化銀乳剤層が、すべての感光性ハロゲン化銀乳剤層のうち支持体から最も速くに位置することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真乳剤に特徴を有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。

10 更に詳しくは、高感度でかつ圧力負荷による写真性変化の少ないハロゲン化銀粒子乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にハロゲン化銀乳剤を塗布した写真感材には様々な機械的な圧力が付加される。例えば、一般写真用ネガフィルムは、バトロローネに巻き込まれたり、カメラに装填する際に折り曲げられたり、コマ送りの為に引っ張られたりする。更には、露光済みのネガフィルムは現像の為に処理工程を通さねばならず、その際に処理機によっては膨潤状態で乳剤面が押されたりする場合もある。このように、写真感材に様々な圧力が付加されるとハロゲン化銀粒子の保持体（バインダー）であるゼラチンや支持体であるプラスチックフィルムを媒体としてハロゲン化銀粒子にも圧力が付加される。ハロゲン化銀粒子に圧力が付加されると写真感材の写真性に変化が生じることが知られている。例えば、K. B. Motherr, J. Opt. Soc. Am., 38, 1054(1948)、P. Faelens and P. de Smet, Sci. et Ind. Phot., 25, No.5, 178(1954)、P. Faelens, J. Phot. Sci., 2, 103(1954)等に詳細に報告されている。また、R. King and D. Ashling, J. Phot. Sci., 33, (1985)によると、ハロゲン化銀粒子への圧力負荷により生じた電子が表面感光中心に捕獲されて現像中心となりその粒子を被らせること、また圧力負荷による塑性変形により生じた内部構造欠陥が電子を捕獲することにより表面感度を減少させること、が詳細に述べられている。

【0003】写真感材に圧力が付加された場合、すなわちハロゲン化銀粒子に圧力が付加された場合に、その写真感材はその後の露光および現像処理または、その後の現像処理によって感度が減少する場合（圧力減感）と被りを生じる場合（圧力被り）とがある。写真感材にとって好ましくないこれらの現象に対して、これまで種々の改良がなされている。例えば、特開昭50-116025号、同51-107129号には、ハロゲン化銀粒子形成時にイリジウム塩、タリウム塩を添加することで圧力減感を改良する方法が開示されている。特開平3-136032号、同3-136033号および米国特許第5061616号には、平板状ホスト乳剤にヨウ化物を添加し、その後pAqと温度を規定して臭ヨウ化銀薄層シェルを形成することによって圧力減感を改良する方法が開示されている。特開平5-45756号にはハロ

ゲン化銀粒子内部の銀核を減らすことで圧力減感を改良する方法が開示されている。この際圧力減感の程度をマイクロ波光伝導測定における圧力負荷前後の誘起吸収ピーク強度比で見積もる手法も開示されている。

【0004】特開平9-189974号には、ハロゲン化銀ホスト乳剤の周辺部を溶解した後に該周辺部にヨウ臭化銀層を再生させてハロゲン化銀粒子を得る方法で圧力減感および圧力減感を改良した技術が開示されている。米国特許第5709988号には、中心領域の転位線の比率が周辺領域の転位線の比率に対して少なくすることで圧力性の改良を達成しているが、AgI含率の高い粒子では圧力性の改良が不十分である。特に、青色感光層においてはAgI含率の高いハロゲン化銀粒子の設計が必要であり、更なる圧力性の改良が必要とされている。

【0005】このように、写真感材の圧力負荷による写真性の変化に対する改良は写真感材が日々進歩する中でますます重要になっており、様々な圧力負荷による写真性劣化耐性に優れた高感度写真乳剤の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の有する課題を解決するものであり、高感度で、圧力負荷による写真性劣化耐性に優れたハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記手段によって達成することが出来た。

【0008】(1) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層に含まれる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が投影面積径が2.0 μ m以上のハロゲン化銀粒子により占められており、該感光材料に特定の圧力を付加した際に該投影面積径が2.0 μ m以上のハロゲン化銀粒子の80%以上(粒子数)が応力転位を含まないものであることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0009】(2) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上がアスペクト比が2以上の平板粒子であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0010】(3) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上がアスペクト比が10以上の平板粒子であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0011】(4) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、主表面の中心から80%以内に転位線が存在しない粒子が粒子全体の90%以上を占めることを特徴とする(1)ないし(3)のいずれか

1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0012】(5) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、該粒子の中心部から70%以内の平均AgI含有率が5モル%以上であることを特徴とする(1)ないし(4)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0013】(6) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、該粒子が実質的にコーナー部のみに転位が局在化していることを特徴とする(1)ないし(5)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0014】(7) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、該粒子が実質的にハロゲン化銀基盤粒子にハロゲン化銀のエピタキシャルが接合している形態をとることを特徴とする(1)ないし(5)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0015】(8) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、少なくとも全銀量の50%以上の粒子成長が、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液との添加と同時に、成長が行われている容器外で形成されたヨウ化銀微粒子を成長が行われている容器に添加することにより行われたことを特徴とする(1)ないし(7)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0016】(9) 前記の投影面積径が2 μ m以上のハロゲン化銀粒子において、少なくとも全銀量の50%以上の粒子成長が、成長が行われている容器外で形成されたヨウ臭化銀微粒子を成長が行われている容器に添加することにより行われたことを特徴とする(1)ないし(7)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0017】(10) 前記の感光性ハロゲン化銀乳剤層が、すべての感光性ハロゲン化銀乳剤層のうち支持体から最も遠くに位置することを特徴とする(1)ないし(9)のいずれか1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0018】

【発明の実施の態様】以下、本発明について更に詳細に説明する。

【0019】本発明におけるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀が好ましい。さらに好ましくは、ヨード含有率が粒子の全銀量に対して、2mol%以上20mol%以下のヨウ臭化銀およびヨウ塩臭化銀である。ハロゲン化銀粒子の形態としては、八面体、立方体、十四面体の如き正常晶でも良いが、平板状粒子がより好ましい。

【0020】本発明で平板粒子とは2つの対向する平行な(111)主平面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明の平板粒子は1枚の双晶面あるいは2枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの

(111)面のことをいう。

【0021】この平板粒子は、粒子を上から見た時、三角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。

【0022】平板粒子の投影面積径ならびに厚みは、レブリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（投影面積径）と厚みを求める。この場合、厚みはレブリカの影（シャドウ）の長さから算出する。

【0023】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、投影面積径で2.0 μ m以上20.0 μ m以下が好ましく、3.0 μ m以上10.0 μ m以下がさらに好ましい。投影面積径が2.0 μ m以上のハロゲン化銀粒子は、それが含まれる感光層に存在するハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上を占めることが好ましい。球相当径では1.0 μ m以上5.0 μ m以下が好ましく、1.2 μ m以上3 μ m以下がさらに好ましい。球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径である。また、アスペクト比は、2以上50以下が好ましく、10以上30以下がさらに好ましい。アスペクト比とは粒子の投影面積径をその粒子の厚みで割った値である。

【0024】本発明の乳剤は単分散性であることが好ましい。本発明の全ハロゲン化銀粒子の球相当径の変動係数は30%以下、好ましくは25%以下である。また、平板状粒子の場合は投影面積径の変動係数も重要であり、本発明の全ハロゲン化銀粒子の投影面積径の変動係数は30%以下であることが好ましく、より好ましくは25%以下である。また、平板状粒子の厚みの変動係数は、30%以下が好ましく、20%以下が更に好ましい。変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の相当径の分布の標準偏差を平均相当径で割った値、もしくは、個々のハロゲン化銀平板状粒子の厚みの分布の標準偏差を平均厚みで割った値である。

【0025】本発明のハロゲン化銀粒子は、投影面積径が2 μ m以上であって、該粒子を含んだ乳剤層を含有した感光材料に特定の圧力を付加した際に、該大サイズ粒子の80%以上が応力転位を含まないものであることを特徴とするが、ここで言う「該粒子を含んだ乳剤層を含有した感光材料に特定の圧力を付加した際に、該大サイズ粒子の80%以上が応力転位を含まない」とは、該粒子を含んだ乳剤層を含有した感光材料に特定の圧力を付加した後に、粒子に転位が発生しないように注意してその感光材料からハロゲン化銀粒子を取り出して電子顕微鏡で観察した際に、粒子内部に圧力負荷により生じた応力転位（圧力負荷前後粒子の透過電子顕微鏡観察により明らかに圧力負荷により生じた転位であると確認できる転位のこと）が存在しない粒子が該粒子全体の80%以上であるということである。応力転位が存在しない粒子は該粒子全体の80%以上であることが好ましいが、9

0%以上であることが更に好ましい。

【0026】転位とは結晶格子における原子面のズレのことを言い、格子欠陥の一種である。ハロゲン化銀粒子に導入された転位は、写真性能に重要な影響を及ぼす。

G. C. Farnell, R. B. Flint and J. B. Chanter, J. Phot. Sci., 13, 25(1965)には、大きいサイズの高アスペクト比平板状臭化銀粒子において潜像核が形成される場所と粒子内の欠陥とが密接な関係にあることが示されている。

10 【0027】本明細書中では、転位を以下のように定義する。

【0028】ハロゲン化銀粒子形成中に、異種ハロゲン原子の混入などの理由により格子不整が生じて発生した転位のことを「成長転位」と呼び、また、ハロゲン化銀乳剤を塗布した支持体に圧力を付加した際に生じ、圧力負荷後も粒子内部に残存する転位を「応力転位」と呼ぶことにする。

【0029】本発明において、圧力負荷前のハロゲン化銀粒子中に成長転位が存在する粒子の多くは、圧力負荷後多数の応力転位が残存することが確認された。一般に、圧力が加わった際に結晶が弾性変形領域である場合は転位は発生しない。結晶が塑性変形する時転位が発生する。この転位の発生密度が少ない時はお互いが相互作用することが無いので変形中に消失する。一方、結晶中に転位の移動を阻害するような不純物や、格子欠陥（点欠陥、転位、面欠陥など）が存在すると変形により生じた転位はそれらと相互作用して移動できなくなり結晶中に蓄積されることになる。このように、ハロゲン化銀粒子内部に成長転位が存在すると、変形により生じた転位と相互作用するため粒子内部に転位を残存させることになると思われる。

【0030】また、この応力転位が存在するハロゲン化銀粒子が塗布された支持体はその後、露光、特に、高照度露光されても表面現像では像を示さなかった。成長転位は一粒子当たり1本以上30本以下であったが、圧力負荷前は圧力減感を生じていなかったが、圧力負荷後には内部に複雑なネットワークを形成するほどに転位同士が絡まりあっていた。圧力を付加した感材をわずかに表面現像した粒子を透過電子顕微鏡により観察すると、このように転位が内部でネットワークを形成した粒子が表面現像されていなかった。このことから、圧力負荷により内部にネットワーク転位が存在した粒子が圧力減感の原因であることが推察される。

【0031】本発明にいう特定の圧力負荷、および応力転位の観察について説明する。

【0032】支持体上に乳剤層が塗布された感光材料に何らかの圧力が加わった時、結果として支持体上に塗布されているハロゲン化銀粒子にも圧力が付加されることになる。

50 【0033】写真感光材料には様々なケースで圧力が付

加されることになる。例えば、パトローネに巻き込む際、またカメラに装填する際やカメラ内でコマ送りされる際、あるいは現像処理機での処理の際などで圧力が付加されていると考えられる。本発明で言う圧力負荷もこれら種々の条件での圧力負荷を想定しているが、簡便の為に圧力負荷試験方法が提案されており、折り曲げ試験、細針による引っ掻き試験などがある。本発明においては、感光材料に特定の圧力を付加した後に粒子に転位が発生しないように注意してその感光材料からハロゲン化銀粒子を取り出して粒子内部を電子顕微鏡で観察する。本発明で言う「特定の圧力」とは、試料（感光材料）を25℃55%に調湿し、直径50μmの細針に4gの荷重をかけて乳剤面を一定方向に引っかくことを言う。本発明の投影面積径が2μm以上の大サイズハロゲン化銀粒子を含む乳剤層を含有する感光材料に該特定圧力を付加した際に、該大サイズ粒子の80%以上が応力転位を含まない感光材料は、上述したその他の圧力負荷試験においても良好な結果であり、また上述したような実際の種々の条件下での圧力負荷に際しても良好な結果であった。

【0034】上述した特定圧力で引っかいた試料を塗布されているハロゲン化銀粒子に転位線が新たに発生するほどの圧力をかけないように注意して観察したいハロゲン化銀粒子が存在する層のみからハロゲン化銀粒子を取り出し、取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡用のメッシュにのせ、電子線による損傷を防ぐように試料を液体窒素で冷却した状態で透過法により観察を行う。この時、粒子サイズが大きかったり、平板状の粒子の厚みが大いほど、電子線が透過しにくくなるのでより高電圧型の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することが出来る。圧力負荷前の粒子の観察も同様に、塗布されているハロゲン化銀粒子に転位線が新たに発生するほどの圧力をかけないように注意して観察したいハロゲン化銀粒子が存在する層のみからハロゲン化銀粒子を取り出し、取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡用のメッシュにのせ、電子線による損傷を防ぐように試料を液体窒素で冷却した状態で透過法により観察を行う。

【0035】本発明において圧力負荷前後の転位線を含むハロゲン化銀粒子の割合を求める場合は、少なくとも100粒子について直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上である。

【0036】次に圧力負荷前後の転位線の観察に関して述べる。

【0037】平板粒子の転位線は例えば、J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57(1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213(1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハ

ロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25μmの厚さの粒子に対して200kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

10 【0038】「成長転位」は直線状もしくは曲線状のものが多く、本数を数えることは可能であるし、もし転位線が互いに交わっていたりしてもおおよその本数は数えることが出来る。本発明においては、投影面積径が2.0μm以上のハロゲン化銀粒子において、該粒子の主平面の中心から面積で80%以内に成長転位が存在しない粒子が粒子数で該粒子の90%以上であることが好ましく、さらに好ましくは95%以上である。主平面の中心とは、主平面の重心の位置を意味する。

20 【0039】また、圧力負荷後に観察される「応力転位」は曲線状のものが多く、また転位線が密集、あるいは互いに交わって観察される場合が多いが、この場合もおおよその本数は数えることが出来る。本発明では、圧力負荷後の応力転位が5本以上存在しない粒子が、投影面積径が2.0μm以上の粒子数の80%以上であることが好ましく、90%以上がさらに好ましい。

30 【0040】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、粒子の中心部から銀量にして70%までの立体的領域内において、当該領域内の銀量に対するAgIの含有率が5%以上が好ましく、7%以上が更に好ましい。ここで、粒子の中心とは、粒子における重心の位置を意味する。

40 【0041】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、該粒子投影部の外周からの面積で20%以内、好ましくは10%以内の部分に転位線が存在することが好ましい。転位線は、外周部近傍に外周部に沿って存在しても良いし、コーナー部近傍に局在しても良い。コーナー部近傍とは、粒子の主平面上の粒子の中心とコーナーを結ぶ直線上の粒子中心からx%の位置からコーナーを作る2辺にそれぞれ垂線を下ろした時に、その2本の垂線と2辺とで囲まれた領域の立体的領域のことである。このxの値は好ましくは50以上100未満、さらに好ましくは75以上100未満である。存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。

50 【0042】また、本発明におけるハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀粒子本体の他に該粒子と接合したハロゲン化銀結晶部（すなわち、エビタキシャル部）を持って良い。接合したハロゲン化銀結晶部（エビタキシャル部）銀量のエビタキシャル部を含む粒子全銀量に対する割合は2%以上30%以下が好ましく、5%以上15%以下がより好ましい。エビタキシャル部は粒子本体の

どの部分に存在しても良いが、粒子主表面部、粒子エッジ部、粒子コーナー部が好ましい。また、エビタキシャル部の組成は、 AgCl 、 AgBrCl 、 AgBrCl 、 AgBrI 、 AgI 、 AgSCN が好ましいが、 AgCl 、 AgBrCl 、 AgBrClI が好ましい。

【0043】次に、ハロゲン化銀粒子の調製方法について説明する。

【0044】ハロゲン化銀乳剤の調製方法としては、ハロゲン化銀核を形成した後、更にハロゲン化銀粒子を成長させて所望のサイズの粒子を得る方法が一般的であり、本発明も同様であることに変わりはない。また、平板状粒子の形成に関しては、少なくとも核形成、熟成、成長の工程が含まれる。この工程は、米国特許第4945037号に詳細に記載されている。成長工程は、銀塩水溶液とハロゲン塩溶液とをダブルジェット法で反応容器に添加し、ハロゲン化銀粒子核を成長させる工程が好ましい。ダブルジェット法での成長において反応溶液中の pAg を制御する方法を用いることも出来る。

【0045】次に、本発明のハロゲン化銀乳剤の調製方法について詳細に述べる。

【0046】本発明の調製工程としては、(a)基盤粒子形成工程と、それに引き続く粒子形成工程((b)工程)から成る。基本的に(a)工程だけでも良いが、

(a)工程に引き続き(b)工程を行うことがより好ましい。(b)工程は、(b1)転位導入工程、(b2)コーナー部転位限定導入工程、または(b3)エビタキシャル接合工程、のいずれでも良く、少なくとも一つでもよければ、二つ以上組み合わせても良い。

【0047】まず、(a)基盤粒子形成工程について説明する。基盤部は、粒子形成に使用した全銀量に対して少なくとも50%が好ましく、70%以上がより好ましく、さらに好ましくは80%以上である。また、基盤部の銀量に対するヨードの平均含有率は $0\text{mol}\%$ 以上 $30\text{mol}\%$ 以下でよく、 $5\text{mol}\%$ 以上 $25\text{mol}\%$ 以下が好ましく、 $7\text{mol}\%$ 以上 $20\text{mol}\%$ 以下が更に好ましい。また、基盤部は必要に応じてコアシェル構造を取っても良い。この際、基盤部のコア部は基盤部の全銀量に対して50%以上70%以下であることが好ましく、コア部の平均ヨード組成は $0\text{mol}\%$ 以上 $30\text{mol}\%$ 以下でよく、 $5\text{mol}\%$ 以上 $25\text{mol}\%$ 以下が好ましく、 $7\text{mol}\%$ 以上 $20\text{mol}\%$ 以下が更に好ましい。シェル部のヨード組成は $0\text{mol}\%$ 以上 $30\text{mol}\%$ 以下が好ましい。基盤部の成長は、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加するダブルジェット法で行っても良いが、この際ヨードの不均一による成長転位の導入を防ぐ為、反応容器の攪拌を良くすることや、添加溶液の濃度を希釈することが好ましい。また、成長時の pAg を高くすることも好ましい。この際、 pAg は7.0以上が好ましく、7.4以上が更に好ましい。

【0048】銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加と同

時に反応容器外で調製した AgI 微粒子乳剤を添加する方法は更に好ましい。この際、成長の温度は、 50°C 以上 90°C 以下が好ましく、 60°C 以上 85°C 以下が更に好ましい。また、添加する AgI 微粒子乳剤は、あらかじめ調製したものでも良く、連続的に調製しながら添加しても良い。この際の調製方法は特開平10-43570号を参考に出来る。

【0049】添加する AgI 乳剤の平均粒子サイズは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.08\mu\text{m}$ 以下である。基盤粒子のヨード組成は、添加する AgI 乳剤の量により変化させることが出来る。

【0050】また、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加の代わりに、ヨウ臭化銀微粒子を添加しても良い。この際、微粒子のヨード量を所望する基盤粒子のヨード量と等しくすることで、所望のヨード組成の基盤粒子が得られる。ヨウ臭化銀微粒子はあらかじめ調製したものでも良いが、連続的に調製しながら添加する方が好ましい。添加するヨウ臭化銀微粒子サイズは、 $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.03\mu\text{m}$ 以下である。成長時の温度は 60°C 以上 90°C 以下、好ましくは 70°C 以上 85°C 以下である。

【0051】次に、(b)工程について説明する。

【0052】まず、(b1)工程について説明する。

(b1)工程は第1シェル工程と第2シェル工程から成る。上述した基盤に第1シェルを設ける。第1シェルの比率は好ましくは全銀量に対して1モル%以上10モル%以下であって、その平均沃化銀含有率20モル%以上100モル%以下である。より好ましくは第1シェルの比率は全銀量に対して1モル%以上5モル%以下であって、その平均沃化銀含有率25モル%以上100モル%以下である。基盤への第1シェルの成長は基本的には硝酸銀水溶液と沃化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは硝酸銀水溶液と沃化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは沃化物を含むハロゲン水溶液をシングルジェット法で添加する。

【0053】以上のいずれの方法でも、それらの組み合わせでも良い。第1シェルの平均沃化銀含有率から明らかなように、第1シェル形成時には沃臭化銀混晶の他に沃化銀が析出しえる。いずれの場合でも通常は、次の第2シェルの形成時に、沃化銀は消失し、すべて沃臭化銀混晶に変化する。

【0054】第1シェルの形成の好ましい方法として沃臭化銀もしくは沃化銀微粒子乳剤を添加して熟成し溶解する方法がある。さらに、好ましい方法として沃化銀微粒子乳剤を添加して、その後硝酸銀水溶液の添加もしくは硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液を添加する方法がある。この場合、沃化銀微粒子乳剤の溶解は、硝酸銀水溶液の添加により促進されるが、添加した沃化銀微粒子乳

剤の銀量を用いて第1シェルとし、沃化銀含有率100モル%とする。そして添加した硝酸銀水溶液を第2シェルとして計算する。沃化銀微粒子乳剤は急激に添加されることが好ましい。

【0055】沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するとは、好ましくは10分以内に沃化銀微粒子乳剤を添加することをいう。より好ましくは7分以内に添加することをいう。この条件は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、上述したように短い方が好ましい。添加する時には実質的に硝酸銀等の銀塩水溶液の添加は行なわれない方が好ましい。添加時の系の温度は40℃以上90℃以下が好ましく、50℃以上80℃以下が特に好ましい。

【0056】沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造においてβ体、γ体ならびに米国特許第4,672,026号に記載されているようにα体もしくはα体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にないが、β体とγ体の混合物さらに好ましくはβ体が用いられる。沃化銀微粒子乳剤は米国特許第5,004,679号等に記載の添加する直前に形成したものでも良いし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでも良いが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経たものが用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第4,672,026号等に記載の方法で容易に形成できうる。粒子形成時のpI値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここでpIは系のI⁻イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に特に制限はないが、粒子のサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.07μm以下が本発明に都合が良い。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は25%以下が好ましい。特に20%以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレブリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレブリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。

【0057】粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが0.06μm以下0.02μm以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が18%以下である。

【0058】沃化銀微粒子乳剤は上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第2,614,929号等に記載の通常の水洗およびpH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤の濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。pHは5以上7以下が好ましい。pI値は沃化銀の溶解度が最低になるpI値もしくはその値よりも高いpI値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量10万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量2万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合が良い場合がある。乳剤1kgあたりのゼラチン量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。乳剤1kgあたりの銀原子換算の銀量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。ゼラチン量および／または銀量は沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するのに適した値を選択することが好ましい。

【0059】沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防ぐために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第5,275,929号の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【0060】第1シェル形成のさらに好ましい方法として、従来の沃化物イオン供給法（フリーな沃化物イオンを添加する方法）のかわりに米国特許第5,496,694号に記載の沃化物イオン放出剤を用いて、沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成することができる。

【0061】沃化物イオン放出剤は沃化物イオン放出調節剤（塩基および／または求核試薬）との反応により沃化物イオンを放出するが、この際に用いる求核試薬としては好ましくは以下の化学種が挙げられる。例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、ヒドロキサム酸類、オキシム類、ジヒドムキシベンゼン類、メルカプタン類、スルフィオン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ホスフィン類、スルフィド類が挙げられる。

【0062】塩基や求核試薬の濃度、添加方法、また反応液の温度をコントロールすることにより沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールすることができる。塩基として好ましくは水酸化アルカリが挙げられる。

【0063】沃化物イオンを急激に生成せしめるのに用いる沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の好ましい濃度範囲は $1 \times 10^{-7} \sim 20 \text{ M}$ であり、より好

ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 10 \text{ M}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 5 \text{ M}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 2 \text{ M}$ である。

【0064】濃度が20Mを上回ると、分子量の大きい沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出剤の添加量が粒子形成容器の容量に対して多くなり過ぎるため好ましくない。

【0065】また、 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ を下回ると沃化物イオン放出反応速度が遅くなり、沃化物イオン放出剤を急激に生成せしめるのが困難になるため好ましくない。

【0066】好ましい温度範囲は30～80℃であり、より好ましくは35～75℃、特に好ましくは35～60℃である。

【0067】温度が80℃を上回る高温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて速くなり、また30℃を下回る低温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて遅くなるため、それぞれ使用条件が限られ好ましくない。

【0068】沃化物イオンの放出の際に塩基を用いる場合、液pHの変化を用いても良い。この時、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールするのに好ましいpHの範囲は2～12であり、より好ましくは3～11、特に好ましくは5～10、最も好ましくは調節後のpHが7.5～10.0である。pH7の中性条件下でも水のイオン積により定まる水酸化物イオンが調節剤として作用する。

【0069】また、求核試薬と塩基を併用しても良く、この時もpHを上記の範囲でコントロールし、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールしても良い。

【0070】沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させても良いし、一部は分解せずに残っていても良い。

【0071】上述した基盤および第1シェルを有する平板粒子上に第2シェルを設ける。第2シェルの比率は好ましくは全銀量に対して10モル%以上40モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が0モル%以上5モル%以下である。より好ましくは第2シェルの比率は全銀量に対して15モル%以上30モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が0モル%以上3モル%以下である。基盤および第1シェルを有する平板粒子上への第2シェルの成長は該平板粒子のアスペクト比を上げる方向でも下げる方向でも良い。基本的には硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加することにより第2シェルの成長は行なわれる。もしくは臭化物を含むハロゲン水溶液を添加した後、硝酸銀水溶液をシングルジェット法で添加しても良い。系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等は広範に変化しうる。pBrについては、本発明においては該層の形成終了時のpBrが該層の形成初期時のpBrよりも高くな

ることが好ましい。好ましくは該層の形成初期のpBrが2.9以下であり該層の形成終了時のpBrが1.7以上である。さらに好ましくは該層の形成初期のpBrが2.5以下であり該層の形成終了時のpBrが1.9以上である。最も好ましくは該層の形成初期のpBrが2.3以下1以上である。最も好ましくは該層の終了時のpBrが2.1以上4.5以下である。

【0072】(b1)工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子のエッジ部近傍に存在することが好ましい。エッジ部近傍とは、平板粒子の六辺の外周部(エッジ部)とその内側部分、すなわち

(b1)工程で成長させた部分のことである。エッジ部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。

【0073】本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%(個数)を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

【0074】50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0075】本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0076】次に、(b2)工程について説明する。

【0077】一つ目の態様としては、コーナー部近傍のみをヨウ化物イオンにより溶解する方法、二つ目の態様としては、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を同時に添加する方法、三つ目の態様としては、ハロゲン化銀溶剤を用いてコーナー部近傍のみを実質的に溶解する方法、四つ目の態様としてはハロゲン変換を介する方法がある。

【0078】一つ目の態様であるヨウ化物イオンにより溶解する方法について説明する。

【0079】基盤粒子にヨウ化物イオンを添加することで基盤粒子の各コーナー部近傍が溶解して丸みを帯びる。続けて、硝酸銀溶液と臭化物溶液、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加すると粒子は更に成長してコーナー部近傍に転位が導入される。この方法に関しては、特開平4-149541

号、および特開平9-189974号を参考に出来る。

【0080】本態様において添加されるヨウ化物イオンの総量は、該ヨウ化物イオン総モル数を基盤粒子の総銀量モル数で除した値に100を掛けた値を I_1 （モル％）とした時、基盤粒子のヨウ化銀含有率 I_2 （モル％）に対して、 $(I_2 - I_1)$ が0以上8以下を満たすことが本発明に従う効果的な溶解を得る上で好ましく、より好ましくは0以上4以下である。

【0081】本態様において添加されるヨウ化物イオンの濃度は低い方が好ましく、具体的には0.2モル/リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。）以下の濃度であることが好ましく、更に好ましくは0.1モル/L。

【0082】また、ヨウ化物イオン添加時のpAgは8.0以上が好ましく、更に好ましくは8.5以上である。

【0083】基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子のコーナー部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させコーナー部近傍に転位を導入させる。

【0084】二つ目の態様である銀塩溶液とヨウ化物塩溶液との同時添加による方法について説明する。基盤粒子に対して銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を急速に添加することで粒子のコーナー部にヨウ化銀もしくはヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀をエビタキシャル生成させることが出来る。この際、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液の好ましい添加速度は0.2分～0.5分であり、更に好ましくは0.5分から2分である。この方法に関しては、特開平4-149541号に詳細に記載されているので、参考にすることが出来る。。

【0085】基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子のコーナー部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させコーナー部近傍に転位を導入させる。

【0086】三つ目の態様であるハロゲン化銀溶剤を用いる方法について説明する。

【0087】基盤粒子を含む分散媒にハロゲン化銀溶剤を加えた後、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を同時添加すると、ハロゲン化銀溶剤により溶解した基盤粒子のコーナー部にヨウ化銀もしくはヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀が優先的に成長することになる。この際、銀塩溶液およびヨウ化物塩溶液は急速に添加する必要はない。この方法に関しては、特開平4-149541号に詳細に記載されているので、これを参考に出来る。

【0088】基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子のコーナー部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の

単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させコーナー部近傍に転位を導入させる。

【0089】次に、四つ目の態様であるハロゲン交換を介する方法について説明する。

【0090】基盤粒子にエビタキシャル成長部位支持剤（以下、サイトダイレクターと呼ぶ）、例えば特開昭58-108526号記載の増感色素や、水溶性ヨウ化物を添加することで基盤粒子のコーナー部に塩化銀のエビタキシャルを形成した後ヨウ化物イオンを添加することで塩化銀をヨウ化銀もしくはヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀へハロゲン交換する方法である。サイトダイレクターは増感色素でも良いし、水溶性チオシアン酸イオンでも良いが、水溶性ヨウ化物イオンが好ましい。使用するヨウ化物イオンは、基盤粒子に対して0.0005～1モル％、好ましくは0.001～0.5モル％である。ヨウ化物イオンの添加後、銀塩溶液と塩化物塩溶液の同時添加することで塩化銀のエビタキシャルを基盤粒子のコーナー部に形成できる。

【0091】塩化銀のヨウ化物イオンによるハロゲン交換について説明する。溶解度の大きいハロゲン化銀は溶解度のより小さいハロゲン化銀を形成し得るハロゲンイオンを添加することにより、溶解度のより小さいハロゲン化銀に変換される。この過程はハロゲン交換と呼ばれ、例えば米国特許第4142900号に記載されている。本発明では基盤のコーナー部にエビタキシャル成長した塩化銀をヨウ化物イオンにより選択的にハロゲン交換することで基盤粒子コーナー部にヨウ化銀相を形成させる。詳細は、特開平4-149541号に記載されている。

【0092】基盤粒子のコーナー部にエビタキシャル成長した塩化銀をヨウ化物イオンの添加によるヨウ化銀相へのハロゲン交換に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させコーナー部近傍に転位を導入させる。

【0093】(b2)工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は実質的に平板粒子のコーナー部近傍に存在することが好ましい。コーナー部近傍とは、粒子の主平面上の粒子の中心とコーナーを結ぶ直線上の粒子の中心からx%の位置からコーナーを作る2辺にそれぞれ垂線を下した時に、その2本の垂線と2辺とで囲まれた領域の立体的領域のことである。このxの値は好ましくは50以上100未満、さらに好ましくは75以上100未満である。エッジ部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合

10

20

30

40

50

には、1粒子当りの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。

【0094】本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%（個数）を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

【0095】50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0096】本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0097】次に、(b3)工程について説明する。

【0098】基盤粒子へのハロゲン化銀のエピタキシャル形成に関しては、米国特許第4435501号に記載されているように、基盤粒子表面に吸着したヨウ化物イオン、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素等のサイトダイレクターによって銀塩エピタキシャルが選択された部位、例えば基盤粒子のエッジ、もしくはコーナーに形成できることが示されている。また、特開平8-69069号には極薄平板粒子基盤の選択された部位に銀塩エピタキシャルを形成させ、このエピタキシャル相を最適な化学増感することで高感化を達成している。

【0099】本発明においても、これらの方法を用いて本発明の基盤粒子を高感化することは非常に好ましい。サイトダイレクターは、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素を用いても良いが、ヨウ化物イオン、もしくはチオシアン酸イオンを用いることが更に好ましい。

【0100】ヨウ化物イオン、もしくはチオシアン酸イオンの添加量を変化させることで、銀塩エピタキシャルの形成部位を、基盤粒子のエッジ、あるいはコーナーに限定させることが出来る。

【0101】添加するヨウ化物イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して0.0005～1.0モル%、好ましくは、0.001～0.5モル%である。また、チオシアン酸イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して、0.01～0.2モル%、好ましくは、0.02～0.1モル%である。

【0102】これらサイトダイレクター添加後に、銀塩溶液と塩化物塩溶液を添加して塩化銀エピタキシャルを形成する。この際の、温度は、40～70℃が好ましく、45～60℃が更に好ましい。また、この際のpA

gは7.5以下が好ましく、6.5以下が更に好ましい。サイトダイレクターを用いることで、基盤粒子のコーナー部、もしくはエッジ部に塩化銀のエピタキシャルが形成される。こうして得た乳剤を、特開平8-69069号のようにエピタキシャル相に選択的に化学増感を施して高感化させても良いが、塩化銀エピタキシャル形成に引き続き、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を同時添加して更に成長させても良く、更に高感化することがわかった。この際添加するハロゲン塩水溶液は、臭化物塩溶液、もしくは、臭化物塩溶液とヨウ化物塩溶液との混合液である。またこの際の温度は、40～80℃が好ましく、45～70℃が更に好ましい。また、この際のpAgは5.5以上9.5以下が好ましく、6.0以上9.0以下が好ましい。

【0103】(b3)工程において形成されるエピタキシャルは、基本的に(a)工程で形成した基盤粒子の外部に基盤粒子とは異なるハロゲン組成が形成されていることを特徴とする。エピタキシャルの組成は、AgCl、AgBrCl、もしくはAgBrClIが好ましい。また、エピタキシャル層に特開平8-69069号に記載されているような「ドーパント（金属錯体）」を導入することはさらに好ましい。エピタキシャル成長の位置は、基盤粒子のコーナー部、エッジ部、主平面部の少なくとも一部分でも良く、複数の個所にまたがっても良い。コーナー部のみ、もしくは、エッジ部のみ、もしくは、コーナー部とエッジ部の形態を取ることを好ましい。

【0104】(b3)工程の部分には転位線が存在しなくても良いが、転位線が存在することはさらに好ましい。転位線は基盤粒子とエピタキシャル成長部との接合部、もしくはエピタキシャル部に存在することが好ましい。接合部、もしくはエピタキシャル部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。

【0105】本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%（個数）を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

【0106】50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0107】本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0108】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0109】例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0110】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16, P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0111】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAqも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0112】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部のみにドーブする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、C

d、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_2IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CN})_6$ があげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0113】金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0114】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0115】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感等の貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0116】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス(T. H. James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1

977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67~76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008;リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAq 5~10、pH5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_4 または R_4PdX_6 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0117】具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_4 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0118】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0119】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。パラジウ

ム化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} から 5×10^{-7} モルである。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀1モル当り 5×10^{-4} から 1×10^{-6} モルである。

【0120】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。

【0121】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類(例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素)、セレンケトン類、セレンアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0122】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAq1~7の低pAqの雰囲気中で成長あるいは熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気中で成長あるいは熱成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0123】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0124】還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0125】還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連

続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0126】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルホン酸塩などがある。

【0127】また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過氧化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0128】本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0129】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類

（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリチンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）チトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0130】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキシノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0131】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、例えば、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核の5~6員複素環核を適用することができる。

【0132】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代

表例は米国特許第2,688,545号、同第2,977,229号、同第3,397,060号、同第3,522,052号、同第3,527,641号、同第3,617,293号、同第3,628,964号、同第3,666,480号、同第3,672,898号、同第3,679,428号、同第3,703,377号、同第3,769,301号、同第3,814,609号、同第3,837,862号、同第4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同第1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0133】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0134】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めようことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って進めようことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0135】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-2}$ モルで用いることができる。

【0136】本発明で得られるハロゲン化銀乳剤を用いて製造される感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0137】本明細書に規定する耐圧力性に優れるハロゲン化銀乳剤は、少なくとも1層のいずれの感光性層においても用いることができるが、支持体から最も遠くに位置する乳剤層において用いることが、本発明の効果を奏する上で好ましい。

【0138】上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

【0139】該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号に記載されるようなカプラー、DIR化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0140】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン化銀乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0141】具体例として支持体から最も遠い側から、例えば低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【0142】また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に設置することもできる。

【0143】また特公昭49-15495号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置

されてもよい。

【0144】その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

【0145】本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996 頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998 右
4 増 白 剤	24頁	647 頁右欄	998 右
5 かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁	649 頁右欄	998 右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650 左～右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651 頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左～1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13 スタチック 防 止 剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14 マット剤			1008左～1009左。

【0148】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0149】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C～G、および同No. 307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

【0150】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号、等に記載のものが好ましい。

【0151】マゼンタカプラーとしては5-ピラソロン

＊々の添加剤を用いることができる。

【0146】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) および同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0147】

系及びピラソロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0152】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308

号、同第4、334、011号、同第4、327、173号、西独特許公開第3、329、729号、欧州特許第121、365A号、同第249、453A号、米国特許第3、446、622号、同第4、333、999号、同第4、775、616号、同第4、451、559号、同第4、427、767号、同第4、690、889号、同第4、254、212号、同第4、296、199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0153】ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3、451、820号、同第4、080、211号、同第4、367、282号、同第4、409、320号、同第4、576、910号、英国特許第2、102、137号、欧州特許第341、188A号に記載されている。

【0154】発色色素が適度な拡散性を有するカブラーとしては、米国特許第4、366、237号、英国特許第2、125、570号、欧州特許第96、570号、西独特許（公開）第3、234、533号に記載のものが好ましい。

【0155】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カブラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4、163、670号、特公昭57-39413号、米国特許第4、004、929号、同第4、138、258号、英国特許第1、146、368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4、774、181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカブラーや、米国特許第4、777、120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素ブレイカー基を離脱基として有するカブラーを用いることも好ましい。

【0156】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカブラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許第4、248、962号、同第4、782、012号に記載されたものが好ましい。

【0157】現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカブラーとしては、英国特許第2、097、140号、同第2、131、188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0158】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4、130、427号等に記載の競争カブラー、米国特許第4、283、472号、同第4、338、393号、同第4、310、618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173、302A号、同第313、308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、RD、No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4、555、477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4、774、181号に記載の蛍光色素を放出するカブラーが挙げられる。

【0159】本発明に使用するカブラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。

【0160】水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第2、322、027号に記載されている。

【0161】水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2，4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2，4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1，1-ジエチルプロピル）フタレート）；リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート）；安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）；アミド類（例えば、N，N-ジエチルドデカンアミド、N，N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン）；アルコール類またはフェノール類（例えば、イソステアリルアルコール、2，4-ジ-tert-アミルフェノール）；脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）；アニリン誘導体（例えば、N，N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン）；炭化水素類（例えば、パラフィン、ドデシルベン

ゼン、ジイソプロピルナフタレン)を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上かつ約160℃以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0162】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および、同第2,541,230号に記載されている。

【0163】本発明の感光材料をカラー感光材料として適用する場合、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の、例えば、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0164】本発明は種々の白黒およびカラー感光材料に適用することができる。例えば、白黒フィルム、白黒印画紙、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げるができる。本発明は、カラーデューブ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

【0165】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD、No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【0166】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。ここでの膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味する。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は当該技術分野において公知の手法に従って測定することができ、例えばエー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。なお、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

【0167】膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。

【0168】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の支持体に対して反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm~20μmの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0169】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD、No.17643の28~29頁、同No.18716の651頁左欄~右欄、および同No.307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0170】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0171】発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤;エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤;ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤;色素形成カブラー、競争カブラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬;粘性付与剤;アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジア

ミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げる事ができる。

【0172】また、反転処理を実施する場合は、通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、または例えば、N-メチル-p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは、9~12であることが一般的である。また、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3L以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ミリリットル(以下「mL」とも表記する。)以下にすることもできる。補充量を低減する場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0173】処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

開口率 = [処理液と空気との接触面積 (cm²)] ÷ [処理液の容量 (cm³)]。

【0174】上記の開口率は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【0175】発色現像処理の時間は通常2~5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることができる。

【0176】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理

の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄(III)のような多価金属の化合物、過酸類(特に、過硫酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する)、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄(III)の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0~8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0177】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：例えば、米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同第2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-18426号、リサーチ・ディスクローチャーNo. 17129号(1978年7月)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭51-140129号に記載のチアゾリン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53

-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,884号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するとき、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0178】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 (pK_a) が2~5である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げること

ができる。【0179】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素の併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294,769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0180】本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のために pK_a が6.0~9.0の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1~10モル/L添加することが好ましい。

【0181】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0182】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号に回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更に、液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用

した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

【0183】本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

【0184】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カプラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248~253 (1955年5月号)に記載の方法で求めることができる。

【0185】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着するというような問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載の、例えば、イソシアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのような、堀口博著「防菌防黴剤の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0186】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4~9、好ましくは5~8である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~40℃で30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0187】また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0188】上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような他の工程において再利用することもできる。

【0189】例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0190】本発明を適用するハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種ブレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同No. 13,924に記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号に記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0191】本発明を適用するハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号に記載されている。

【0192】本発明における各種処理液は、10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0193】また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、米国特許第4,500,626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許第210,660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0194】また、本発明を適用するハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0195】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を具体的に説明 50

する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0196】（実施例-1）以下の製法によりハロゲン化銀乳剤A-1からA-10を調製した。

【0197】（乳剤A-1の製法）フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃316.7gを含む水溶液1583mLとKBr221.5g、分子量15000の低分子量ゼラチン52.7gを含む水溶液1583mLをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr52.8gを加えて、AgNO₃398.2gを含む水溶液2485mLとKBr291.1gを含む水溶液2581mLをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr47.8gを添加した。その後、40℃に昇温し、充分熟成した。熟成終了後、フタル化率97%のフタル化した分子量100000のゼラチン923gとKBr79.2gを添加し、AgNO₃5103gを含む水溶液15947mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して12分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。水洗した後、ゼラチンを加えpH5.7、pAg8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の重量131.8g、ゼラチン重量64.1gに調整し、種乳剤とした。フタル化率97%のフタル化ゼラチン46g、KBr1.7gを含む水溶液1211mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃144.5gを含む水溶液、410mLとKIを7mol%含むKBrとKIの混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。AgNO₃45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃66.4gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の

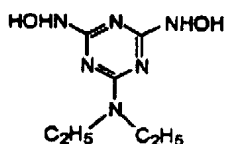
39

5分間はKBr水溶液で銀電位を -80 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で $\text{pH}5.8$ 、 $\text{pAg}8.7$ に調整した。化合物11および12を添加した後、 60°C に昇温した。増感色素11および12を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および化合物14を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 mol あたり 10^{-1} から 10^{-4} mol の添加量範囲から選択したことを意味する。

【0198】

【化1】

化合物11



【0199】

【化2】

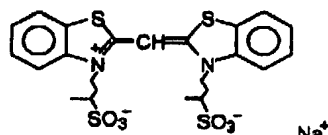
化合物12



【0200】

【化3】

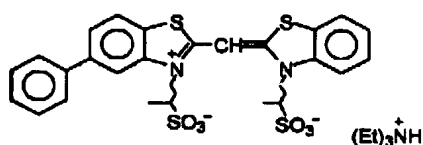
増感色素11



【0201】

【化4】

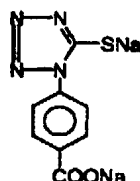
増感色素12



【0202】

【化5】

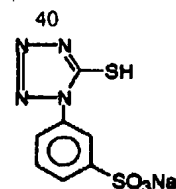
化合物13



【0203】

【化6】

化合物14



【0204】得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位が1本以上存在する粒子が全数の約90%存在し、転位線が1本以上存在する粒子一個当たり8本の転位線が存在した。また、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には一粒子当たり平均12本の転位線が観察された。

【0205】(乳剤A-2) 前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品, L7602)を0.3g添加した。 H_2SO_4 を添加して pH を5.5に調整した後、 AgNO_3 7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、 AgNO_3 134.4gを含む水溶液381mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、 $0.037\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して -30 mV に保った。 AgNO_3 45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して $+20\text{ mV}$ に保った。 82°C に昇温し、KBrを添加して銀電位を -80 mV に調整した後、 $0.037\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、 AgNO_3 66.4gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を -80 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で $\text{pH}5.8$ 、 $\text{pAg}8.7$ に調整した。その後の工程は乳剤A-1と同様の処理を施した。

【0206】得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位が存在しない粒子が全数の約98%であった。また、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には一粒子当たり平均13本の転位線が観察された。

【0207】(乳剤A-3) 前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品, L7602)を0.3g添加した。 H_2SO_4 を添

加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃ 7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃ 100.2gを含む水溶液284mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して45分間に渡り添加した。この時、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。AgNO₃ 45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI重量換算で9.57g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃ 100.0gを含む水溶液310.5mLを24分間に渡り添加した。添加初期の7.5分間はKBr水溶液で銀電位を-80mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。その後の工程は乳剤A-1と同様の処理を施した。

【0208】得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位が1本以上存在する粒子が全数の約95%存在し、一粒子当たり約12本観察された。また、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には一粒子当たり約12本の転位線が観察された。

【0209】(乳剤A-4) 前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品、L7602)を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃ 7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃ 134.4gを含む水溶液381mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が3mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。AgNO₃ 45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mV

に保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃ 66.4gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を-80mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。その後の工程は乳剤A-1と同様の処理を施した。

【0210】得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位が存在しない粒子が全数の約98%であった。また、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には一粒子当たり平均13本の転位線が観察された。

【0211】(乳剤A-5) 前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品、L7602)を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃ 7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃ 134.4gを含む水溶液381mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。AgNO₃ 45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、添加終了後、1%KI水溶液を317cc添加した。直ちに、AgNO₃ 66.4gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を-80mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。その後の工程は乳剤A-1と同様の処理を施した。

【0212】得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位が存在しない粒子が全数の約98%存在した。また、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には一粒子当たり平均12本の転位線が観察された。この時、外周部に存在する転位は、平板状粒子のコーナー部近傍に局在していた。

【0213】(乳剤A-6) 前述した種乳剤を9.9g

10

20

30

40

50

加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。 H_2SO_4 を添加してpHを5.5に調整した後、 $AgNO_3$ 7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、 $AgNO_3$ 134.4gを含む水溶液381mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037 μ mの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。 $AgNO_3$ 45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して最初の10分間は+20mVに、残りの12分間は120mVに保った。50℃に降温した後、0.3%KI水溶液55mLを10分かけて添加した。その後直ちに、 $AgNO_3$ 14.2gを含む水溶液100mLとNaCl 5.5gを含む水溶液120mLをダブルジェット添加した。その後直ちに、 $AgNO_3$ 56.8gを含んだ水溶液120mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で50分間にわたり添加した。この時、銀電位を+100mVに保った。この際、添加される $AgNO_3$ 1molに対して 9.4×10^{-4} molの $K_4[Ru(CN)_6]$ を存在させた。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。その後の工程は乳剤A-1と同様の処理を施した。

【0214】得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位が存在しない粒子が全数の約98%存在した。また、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には一粒子当たり平均10本の転位線が観察された。また、得られた粒子を走査電子顕微鏡で観察したところ、平板状粒子の主平面上にエビタキシャル層が堆積していた。

【0215】（乳剤A-7）前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。 H_2SO_4 を添加してpHを5.5に調整した後、 $AgNO_3$ 7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、 $AgNO_3$ 134.4gを含む水溶液381mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終

流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037 μ mの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。 $AgNO_3$ 102.4gを含む水溶液330.8mLとKBr水溶液をダブルジェット法で60分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して最初の50分間は+20mVに、残りの10分間は120mVに保った。50℃に降温した後、0.3%KI水溶液55mLを10分かけて添加した。その後直ちに、 $AgNO_3$ 14.2gを含む水溶液100mLとNaCl 2.1g、KBr 4.17gを含む水溶液120mLとAgI微粒子0.0133molを含む溶液を同時に添加した。この際、添加される $AgNO_3$ 1molに対して 9.4×10^{-4} molの $K_4[Ru(CN)_6]$ を存在させた。その後、増感色素を添加した（エビタキシャルの安定化のために）。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。その後の工程は乳剤A-1と同様の処理を施した。

【0216】得られた粒子を走査電子顕微鏡で観察したところ、平板状粒子のコーナー部にエビタキシャル層が付着していた。

【0217】（乳剤A-8）前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。 H_2SO_4 を添加してpHを5.5に調整した後、 $AgNO_3$ 7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、反応容器外に設置した攪拌装置に $AgNO_3$ 134.4gを含む水溶液762mLとKBr 90.1gとKI 9.46gおよび分子量20000のゼラチンを38.1g含んだ水溶液762mLを同時に添加してヨウ化銀含量7mol%のAgBrI微粒子乳剤（平均サイズ：0.015 μ m）を調製しながら反応容器内にこのAgBrI乳剤を90分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。 $AgNO_3$ 45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、0.037 μ mの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、 $AgNO_3$ 66.4gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を-80mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加

し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。その後の工程は乳剤A-1と同様の処理を行った。

【0218】得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位が存在しない粒子が全数の99.8%存在した。また、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には一粒子当たり平均12本の転位線が観察された。

【0219】(乳剤A-9)乳剤A-1の調製において種乳剤量、添加流量等を変更することにより乳剤A-9 10を調製した。

【0220】(乳剤A-10)乳剤A-2の調製において種乳剤量、添加流量等を変更することにより乳剤A-10を調製した。

【0221】(乳剤B(Em-B)の製法)(低感度青感性層用乳剤)

低分子量ゼラチン0.96g、KBr 0.9gを含む水溶液1192mLを40℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ 1.49gを含む水溶液37.5mLとKBrを1.5g含む水溶液37.5mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。KBrを1.2g添加した後、75℃に昇温し熟成した。充分熟成した後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量10000のトリメリット化ゼラチン30gを添加し、pHを7に調整した。二酸化チオ尿素6mgを添加した。AgNO₃ 2.9gを含む水溶液116mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。AgNO₃ 110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が15.8mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して0mVに保った。AgNO₃ 24.1gを含む水溶液96.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、銀電位を0mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム26mgを添加した後、55℃に降温し、KBr水溶液を添加し銀電位を-90mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で8.5g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 5.7gを含む水溶液228mLを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が+20mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-1とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0222】(乳剤C(Em-C)の製法)(低感度青感性層用乳剤)

1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン 50

1.02g、KBr 0.97gを含む水溶液1192mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ 4.47gを含む水溶液42mLとKBr 3.16gを含む水溶液42mLをダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBrを2.6g添加した後、66℃に昇温し、充分熟成した。熟成終了後、Em-Bの調製で使用した分子量100000のトリメリット化ゼラチン41.2gとNaCl 18.5gを添加した。pHを7.2に調整した後、ジメチルアミンボラン8mgを添加した。AgNO₃ 2.6gを含む水溶液203mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.8倍になるように添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。AgNO₃ 110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して24分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が2.3mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。1Nのチオシアン酸カリウム水溶液10.7mLを添加した後、AgNO₃ 24.1gを含む水溶液153.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で2分30秒間に渡り添加した。この時、銀電位を10mVに保った。KBr水溶液を添加して銀電位を-70mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.4g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 5.7gを含む水溶液404mLを45分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が-30mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-1とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0223】(乳剤D(Em-D)の製法)(低感度青感性層用乳剤)

Em-Cの調製において核形成時のAgNO₃添加量を2.0倍に変更した。そして、最終のAgNO₃ 5.7gを含む水溶液404mLの添加終了時の電位が+90mVになるようにKBr水溶液で調整するように変更した。それ以外はEm-Cとほぼ同様に調整した。

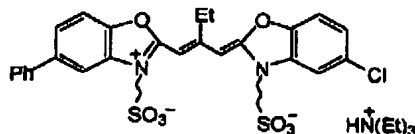
【0224】(乳剤E(Em-E)の製法)

(480~550nmに分光感度ピークを有するマゼンタ発色層)

(赤感性層に重層効果を与える層)分子量15000の低分子量ゼラチン0.71g、KBr 0.92g、Em-1の調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 0.45gを含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で17秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。56℃に昇温し熟成した。充分熟成した後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%

のフタル化ゼラチン20gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr 2.9gを添加した。AgNO₃ 28.8gを含む水溶液288mLとKBr水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。KBr 2.5gを添加した後、AgNO₃ 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、上述のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素1mgを添加した後、AgNO₃ 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、pHを7.3に調整した。KBrを添加して銀電位を-70mVに調整した後、上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了

増感色素14



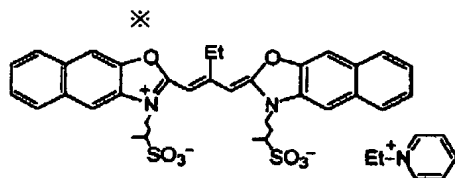
【0227】(乳剤F (Em-F)の製法)(中感度緑感性層用乳剤)

Em-Eの調製において核形成時のAgNO₃添加量を3.1倍に変更した以外はEm-Eとほぼ同様にして調製した。但しEm-Eの増感色素を増感色素12、15、16および17に変更した。

【0228】

【化9】

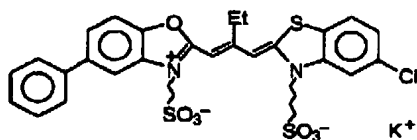
増感色素16



【0230】

【化11】

増感色素17



【0231】(乳剤G (Em-G)の製法)(低感度緑感性層用乳剤)

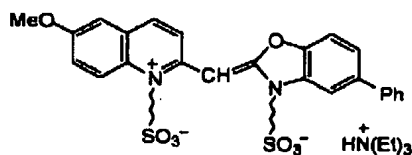
分子量15000の低分子量ゼラチン0.70g、KBr 0.9g、KI 0.175g、Em-1の調製で使

*後、直ちにAgNO₃ 66.4gを含む水溶液609mLを10分間に渡り添加した。添加初期の6分間はKBr水溶液で銀電位を-70mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH 6.5、pAg 8.2に調整した。化合物1および2を添加した後、56℃に昇温した。上述したAgI微粒子乳剤を銀1molに対して0.0004mol添加した後、増感色素13および14を添加した。チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0225】

【化7】

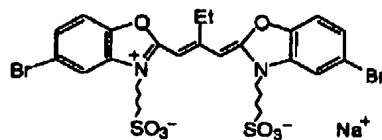
増感色素13



【0226】

【化8】

* 増感色素15



【0229】

【化10】

40 用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mLを33℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 1.8gを含む水溶液と3.2mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。69℃に昇温し熱成した。熱成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン27.8gを添加した。pHを6.3に調整した後、KBr 2.9gを添加した。AgNO₃ 27.58gを含む水溶液270mLとKBr水

溶液をダブルジェット法で37分間に渡り添加した。この時、分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ0.008μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。KBr 2.6gを添加した後、AgNO₃ 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。この時、上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素1mgを添加した後、AgNO₃ 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。78℃に昇温し、pHを9.1に調整した後、KBrを添加して電位を-60mVにした。Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 66.4gを含む水溶液321mLを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で銀電位を-60mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0232】(乳剤H (Em-H)の製法) (低感度緑感性層用乳剤)

イオン交換した分子量100000のゼラチン17.8g、KBr 6.2g、KI 0.46gを含む水溶液を45℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 11.85gを含む水溶液とKBrを3.8g含む水溶液をダブルジェット法で47秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、イオン交換した分子量100000のゼラチン24.1gを添加し、熟成した。充分熟成した後、AgNO₃ 133.4gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。また添加開始10分後にK₂IrCl₆を0.1mg添加した。NaClを7g添加した後、AgNO₃を45.8g含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、銀電位を+90mVに保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29mg含む水溶液100mLを添加した。KBrを14.4g添加した後、Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.3g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 42.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で11分間に渡り添加した。この時、銀電位を+90mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学

増感した。

【0233】(乳剤I (Em-I)の製法) (低感度緑感性層用乳剤)

Em-Hの調製において核形成時の温度を38℃に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

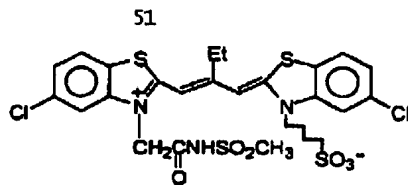
【0234】(乳剤J (Em-J)の製法) (高感度赤感性層用乳剤)

フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン0.38g、KBr 0.99gを含む水溶液120mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 1.96gを含む水溶液とKBr 1.97g、KI 0.172gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr 2.99g、NaCl 6.2gを添加した。AgNO₃ 27.3gを含む水溶液60.7mLとKBr水溶液をダブルジェット法で35分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。AgNO₃ 65.6gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、Em-1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-50mVに保った。二酸化チオ尿素1.5mgを添加した後、AgNO₃ 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で13分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を+40mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、KBrを添加して銀電位を-100mVに調整した。上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.2g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 88.5gを含む水溶液300mLを8分間に渡り添加した。添加終了時の電位が+60mVになるようにKBr水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH 6.5、pAg 8.2に調整した。化合物11および12を添加した後、61℃に昇温した。増感色素18、19、20および21を添加した後、K₂IrCl₆、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N、N-ジメチルセレンウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0235】

【化12】

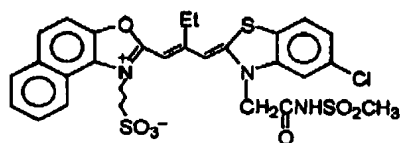
増感色素18



【0236】

【化13】

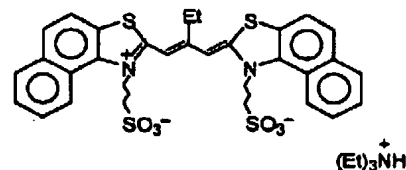
増感色素19



*【0237】

【化14】

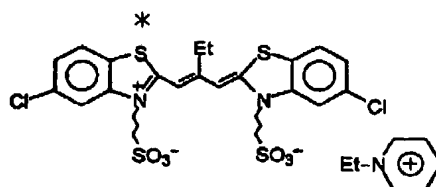
増感色素20



【0238】

10 【化15】

増感色素21



【0239】(乳剤K (Em-K) の製法) (中感度赤 20 感性層用乳剤)

分子量15000の低分子量ゼラチン4.9g、KBr 5.3gを含む水溶液1200mLを60℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 8.75gを含む水溶液27mLとKBr 6.45gを含む水溶液36mLを1分間に渡りダブルジェット法で添加した。77℃に昇温した後、AgNO₃ 6.9gを含む水溶液21mLを2.5分間に渡り添加した。NH₄NO₃ 26g、1N NaOH 56mLを順次、添加した後、熟成した。熟成終了後pHを4.8に調整した。AgNO₃ 141gを含む水溶液438mLとKBrを102.6g含む水溶液458mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の4倍になるように添加した。55℃に降温した後、AgNO₃ 7.1gを含む水溶液240mLとKIを6.46g含む水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。KBrを7.1g添加した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム4mgとK₂IrCl₆ 0.05mg添加した。AgNO₃ 57.2gを含む水溶液177mLとKBr 40.2gを含む水溶液223mLを8分間に渡ってダブルジェット法で添加した。Em-Jとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0240】(乳剤L (Em-L) の製法) (中感度赤感性層用乳剤)

Em-Kの調製において核形成時の温度を42℃に変更した以外は、ほぼ同様にして調製した。

【0241】(乳剤M、N、O (Em-M、-N、-O) の製法) (低感度赤感性層用乳剤)

Em-HまたはEm-Iとほぼ同様にして調製した。但し化学増感はEm-Jとほぼ同様の方法で行った。

【0242】(乳剤P (Em-P) の製法) (高感度緑 50

感性層用乳剤)

(種乳剤aの調製) KBr 0.017g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン0.4gを含む水溶液1164mLを60℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6g) 水溶液とKBr水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン(2.1g)水溶液をトリプルジェット法で30秒間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して13mVに保った。KBr水溶液を加え、銀電位を-66mVとした後、60℃に昇温した。平均分子量100000のコハク化ゼラチン21gを添加した後、NaCl (5.1g) 水溶液を添加した。AgNO₃ (206.3g) 水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら61分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-44mVに保った。脱塩した後、平均分子量100000のコハク化ゼラチンを加え、40℃でpH5.8、pAg 8.8に調整し、種乳剤aを調製した。この種乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを80g含有し、平均円相当直径1.46μm、円相当直径の変動係数28%、平均厚み0.046μm、平均アスペクト比45の平板粒子であった。

【0243】(コアの形成) 上記種乳剤aを134g、KBr 1.9g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22gを含む水溶液1200mLを75℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (43.9g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。

【0244】(第1シェルの形成) 上記コア粒子の形成

後、 AgNO_3 (43.9 g) 水溶液と KBr 水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンパー内で添加前直前混合して20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40 mVに保った。

【0245】(第2シェルの形成) 上記第1シェルの形成後、 AgNO_3 (42.6 g) 水溶液と KBr 水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンパー内で添加前直前混合して17分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mVに保った。その後、55℃に降温した。

【0246】(第3シェルの形成) 上記第2シェルの形成後、銀電位を-55 mVに調整し、 AgNO_3 (7.1 g) 水溶液と KI (6.9 g) 水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を同上の別のチャンパー内で添加前直前混合して5分間に渡って添加した。

【0247】(第4シェルの形成) 上記第3シェルの形*

* 成後、 AgNO_3 (66.4 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。途中で6塩化イリジウムカリウムと黄血塩を添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して30 mVに保った。通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.8に調整した。この乳剤を乳剤bとした。乳剤bは平均円相当径3.3 μm 、円相当径の変動係数21%、平均厚み0.090 μm 、平均アスペクト比37の平板粒子であった。また、全投影面積の70%以上が円相当径3.3 μm 以上で厚み0.090 μm 以下の平板粒子により占められていた。

【0248】このようにして得られたハロゲン化銀乳剤A-1～A-10の特性を表1に、また、ハロゲン化銀乳剤A-1～Pの特性を表2に示す。

【0249】

【表1】

表1

乳剤	球相当径 μm (00V%)	円相当径 μm (00V%)	厚み μm (00V%)	アスペクト比	投影面積径が2 μm 以上の粒子における粒子中心部から投影面積で80%以内に転位線が存在しない粒子比率
A-1	1.7 (12)	3.1 (25)	0.33 (20)	9.5	10%
A-2	1.7 (13)	3.2 (23)	0.32 (18)	10.0	98%
A-3	1.7 (12)	3.0 (23)	0.36 (19)	8.6	5%
A-4	1.7 (12)	3.2 (24)	0.30 (18)	11.0	98%
A-5	1.7 (13)	3.2 (24)	0.31 (18)	10.6	98%
A-6	1.7 (13)	3.1 (23)	0.34 (20)	9.0	98%
A-7	1.7 (12)	3.4 (26)	0.28 (18)	12.0	99.8%
A-8	1.7 (12)	3.4 (26)	0.28 (18)	12.0	99.8%
A-9	1.2 (14)	1.8 (26)	0.36 (21)	5.0	25%
A-10	1.1 (15)	1.7 (26)	0.30 (22)	5.7	30%

【0250】

40 【表2】

表2

乳剤No.	使用層	球相当径 (μm)	アスペ クト比	I含有率 (mol%)	Cl含有率 (mol%)
A-1	高感度青感性層	1.7	9.5	6.1	0
A-2	高感度青感性層	1.7	10.0	6.1	0
A-3	高感度青感性層	1.7	8.8	6.4	0
A-4	高感度青感性層	1.7	11.0	4.0	0
A-5	高感度青感性層	1.7	10.5	6.1	0
A-6	高感度青感性層	1.7	9.0	6.1	0
A-7	高感度青感性層	1.7	12.0	6.1	0
A-8	高感度青感性層	1.7	12.0	6.1	0
A-9	高感度青感性層	1.2	6.0	6.1	0
A-10	高感度青感性層	1.1	5.7	6.1	0
B	低感度青感性層	1.0	12.2	10.0	0
C	低感度青感性層	0.7	1.0	4.0	1
D	低感度青感性層	0.4	3.5	4.1	2
E	赤感性層に重層 効果を与える層	1.1	20.6	6.7	0
F	中感度緑感性層	1.2	18.0	6.9	0
G	低中感度緑感性層	0.9	15.9	6.1	0
H	低感度緑感性層	0.7	8.0	6.0	2
I	低感度緑感性層	0.4	6.0	6.0	2
J	高感度赤感性層	1.3	24.0	3.5	2
K	中感度赤感性層	1.0	20.0	4.0	0
L	中感度赤感性層	0.8	19.0	3.6	0
M	低感度赤感性層	0.6	8.8	2.9	2
N	低感度赤感性層	0.4	6.0	2.0	2
O	低感度赤感性層	0.3	3.0	1.0	2
P	高感度緑感性層	1.3	23.0	3.7	2

【0251】1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【0252】ポリエチレン-2、6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μm のPEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径20cmのスチレンス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0253】2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/ m^2 、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/ m^2 、サリチル酸0.04g/ m^2 、p-クロロフェノール0.2g

/ m^2 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2\text{O}$ 0.012g/ m^2 、ポリアミド-エピクロロヒドリン重縮合物0.02g/ m^2 の下塗液を塗布して (10cc/ m^2 、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

【0254】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0255】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μm の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 $\Omega\cdot\text{cm}$ の微粒子粉末の分散物 (2次凝集粒子径約0.08 μm) を0.2g/ m^2 、ゼラチン0.05g/ m^2 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2\text{O}$ 0.02g/ m^2 、ポリ (重合度10) オキシエチレン-p-ニルフェノール0.005g/ m^2 及びレゾルシンと塗布した。

【0256】3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ (重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15重量%) で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄 (比表面積43 m^2/g 、長軸0.14 μm 、単軸0.03 μm 、飽和磁化89emu

／g、 $Fe^{+2}/Fe^{+3}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている) 0.06 g/m²をジアセチルセルロース1.2 g/m²(酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤としてC₂H₅C(CH₃)OCONH-C₆H₅(C₆H₅)NCO、0.3 g/m²を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2 μmの磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子(0.3 μm)と3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ(0.15 μm)をそれぞれ10 mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。X-ライト(ブルーフィルター)での磁気記録層のD⁵⁰の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2 emu/g、保磁力7.3 × 10⁴ A/m、角形比は65%であった。

【0257】3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース(25 mg/m²)、C₆H₁₁CH(OH)C₁₀H₁₉COOC₁₀H₁₉(化合物a、6 mg/m²)/C₁₀H₁₉O(CH₂CH₂O)₁₀H(化合物b、9 mg/m²)混合物を塗布した。なお、この混合物

ExC: シアンカブラー
ExM: マゼンタカブラー
ExY: イエローカブラー

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量 ※

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.155
0.07 μの表面かぶらせAgBrI(2)	銀	0.01
ゼラチン		0.87
ExC-1		0.002
ExC-3		0.002
Cpd-2		0.001
HBS-1		0.004
HBS-2		0.002。

【0261】

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.066
ゼラチン		0.407
ExM-1		0.050
ExF-1		2.0 × 10 ⁻³
HBS-1		0.074
固体分散染料 ExF-2		0.015
固体分散染料 ExF-3		0.020。

【0262】

第3層(中間層)

0.07 μのAgBrI(2)	0.020
-----------------	-------

※は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル(1/1)中で105℃で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル(10倍量)に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物(平均粒径0.01 μm)にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子(0.3 μm)と研磨剤の3-ポリ(重合度15)オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆された酸化アルミ(0.15 μm)をそれぞれ15 mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分行った(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。滑り層は、動摩擦係数0.06(5 mmφのステンレス硬球、荷重100 g、スピード6 cm/分)、静摩擦係数0.07(クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.12と優れた特性であった。

【0258】4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重ね塗布し、カラーネガ感光材料である試料101を作成した。さらに、第14層における沃臭化銀乳剤A-1をそれぞれ乳剤A-2~A-10に置きかえることにより、各々試料102~110を作成した。

【0259】(感光層の組成)各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている;

UV : 紫外線吸収剤
HBS : 高沸点有機溶剤
H : ゼラチン硬化剤

※を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0260】

	59		60
	ExC-2		0.022
	ポリエチルアクリレートラテックス		0.085
	ゼラチン		0.294.
【0263】			
	第4層（低感度赤感乳剤層）		
	沃臭塩化銀乳剤M	銀	0.065
	沃臭塩化銀乳剤N	銀	0.100
	沃臭塩化銀乳剤O	銀	0.158
	ExC-1		0.109
	ExC-3		0.044
	ExC-4		0.072
	ExC-5		0.011
	ExC-6		0.003
	Cpd-2		0.025
	Cpd-4		0.025
	HBS-1		0.17
	ゼラチン		0.80.
【0264】			
	第5層（中感度赤感乳剤層）		
	沃臭化銀乳剤K	銀	0.21
	沃臭化銀乳剤L	銀	0.62
	ExC-1		0.14
	ExC-2		0.026
	ExC-3		0.020
	ExC-4		0.12
	ExC-5		0.016
	ExC-6		0.007
	Cpd-2		0.036
	Cpd-4		0.028
	HBS-1		0.16
	ゼラチン		1.18.
【0265】			
	第6層（高感度赤感乳剤層）		
	沃臭塩化銀乳剤J	銀	1.67
	ExC-1		0.18
	ExC-3		0.07
	ExC-6		0.029
	ExC-7		0.010
	ExY-5		0.008
	Cpd-2		0.046
	Cpd-4		0.077
	HBS-1		0.25
	HBS-2		0.12
	ゼラチン		2.12.
【0266】			
	第7層（中間層）		
	Cpd-1		0.089
	固体分散染料ExF-4		0.030
	HBS-1		0.050
	ポリエチルアクリレートラテックス		0.83

61
ゼラチン

62
0.84。

[0267]

第8層（重層効果ドナー層（赤感層へ重層効果を与える層））

沃臭化銀乳剤E	銀	0.560
Cpd-4		0.030
ExM-2		0.096
ExM-3		0.028
ExY-1		0.031
ExG-1		0.006
HBS-1		0.085
HBS-3		0.003
ゼラチン		0.58。

[0268]

第9層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤G	銀	0.39
沃臭塩化銀乳剤H	銀	0.28
沃臭塩化銀乳剤I	銀	0.35
ExM-2		0.36
ExM-3		0.045
ExG-1		0.005
HBS-1		0.28
HBS-3		0.01
HSB-4		0.27
ゼラチン		1.39。

[0269]

第10層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤F	銀	0.20
沃臭化銀乳剤G	銀	0.25
ExC-6		0.009
ExM-2		0.031
ExM-3		0.029
ExY-1		0.006
ExM-4		0.028
ExG-1		0.005
HBS-1		0.064
HBS-3		2.1×10^{-3}
ゼラチン		0.44。

[0270]

第11層（高感度緑感乳剤層）

沃臭塩化銀乳剤P	銀	1.200
ExC-6		0.004
ExM-1		0.016
ExM-3		0.036
ExM-4		0.020
ExM-5		0.004
ExY-5		0.003
ExM-2		0.013
ExG-1		0.005
Cpd-4		0.007
HBS-1		0.18

63

ポリエチルアクリレートラテックス
ゼラチン

64

0.099
1.11.

【0271】

第12層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀

銀 0.047

Cpd-1

0.16

固体分散染料ExF-5

0.010

固体分散染料ExF-6

0.010

HBS-1

0.082

ゼラチン

1.057

第13層（低感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤B

銀 0.18

沃臭塩化銀乳剤C

銀 0.20

沃臭塩化銀乳剤D

銀 0.07

ExC-1

0.041

ExC-8

0.012

ExY-1

0.035

ExY-2

0.71

ExY-3

0.10

ExY-4

0.005

Cpd-2

0.10

Cpd-3

 4.0×10^{-3}

HBS-1

0.24

ゼラチン

1.41.

【0272】

第14層（高感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤A-1

銀 0.75

ExC-1

0.013

ExY-2

0.31

ExY-3

0.05

ExY-6

0.062

Cpd-2

0.075

Cpd-3

 1.0×10^{-3}

HBS-1

0.10

ゼラチン

0.91.

【0273】

第15層（第1保護層）

0.07 μ のAgBrI(2)

銀 0.30

UV-1

0.21

UV-2

0.13

UV-3

0.20

UV-4

0.025

F-18

0.009

F-19

0.005

F-20

0.005

HBS-1

0.12

HBS-4

 5.0×10^{-3}

ゼラチン

2.3.

【0274】

第16層（第2保護層）

65

H-1
B-1 (直径1.7 μm)
B-2 (直径1.7 μm)
B-3
S-1
ゼラチン

【0275】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含まれている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。更に帯電防止性を良くするためにW-1、W-6、W-7、W-8を少なくとも1種含有しており、塗布性を良くするためW-2、W-5を少なくとも1種含有している。

【0276】有機固体分散染料の分散物の調製

下記、ExF-3を次の方法で分散した。即ち、水21.7mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3mL並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10)0.5gとを700mLのポットミルに入れ、染料ExF-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm)500mLを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の

66

0.40
 5.0×10^{-3}
0.15
0.05
0.20
0.75。

平均粒径は0.44 μm であった。

【0277】同様にして、ExF-4の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.24 μm 、0.45 μm 、0.52 μm であった。ExF-2は欧州特許出願公開(EP)第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μm であった。

【0278】ExF-6の固体分散物を以下の方法で分散した。

【0279】水を18%含むExF-6のウェットケーキ2800gに4000gの水及びW-2の3%溶液を376g加えて攪拌し、ExF-6の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5L/minで8時間粉碎した。

【0280】上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

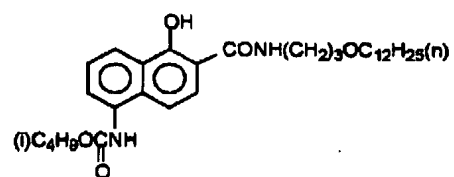
【0281】

【化16】

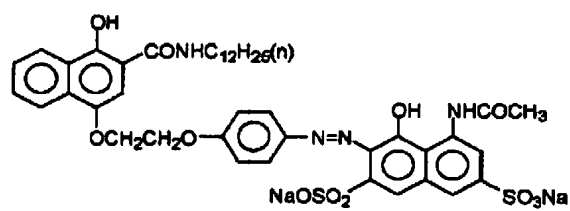
67

68

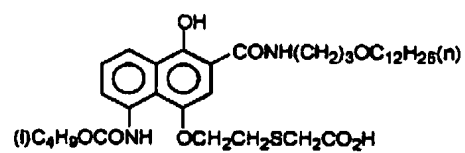
ExC-1



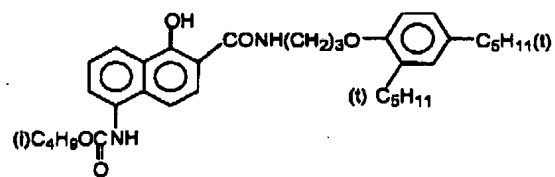
ExC-2



ExC-3



ExC-4



[0282]

[化17]

(36)

特開2001-92057

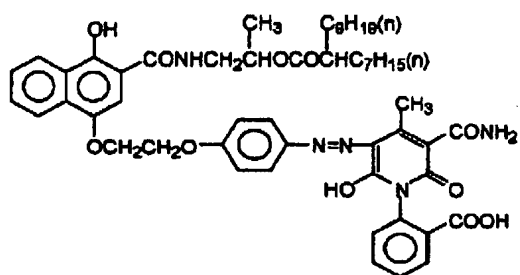
70

ExC-5

69

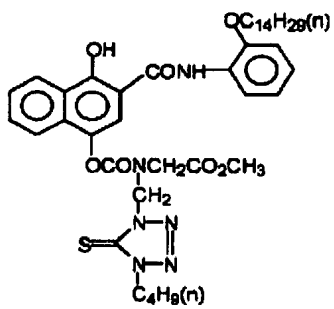
[0283]

[化18]



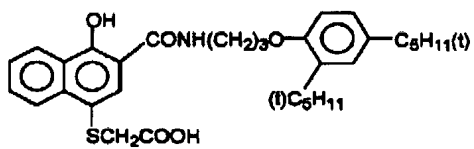
10

ExC-6



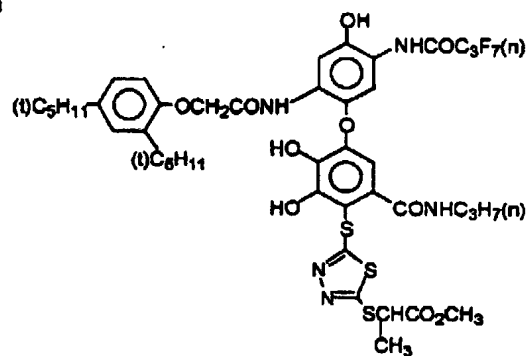
20

ExC-7

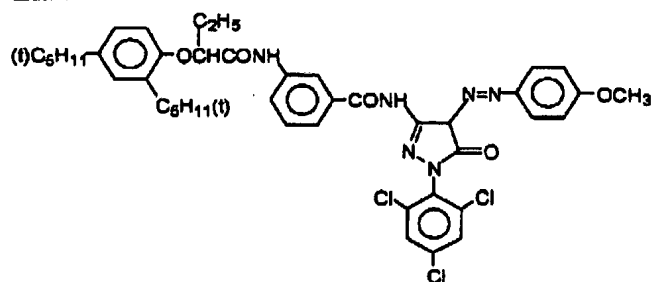


71
ExC-8

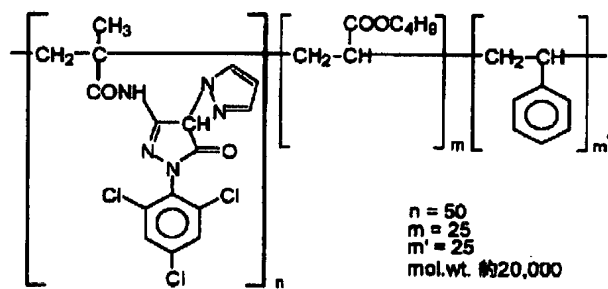
72



ExM-1



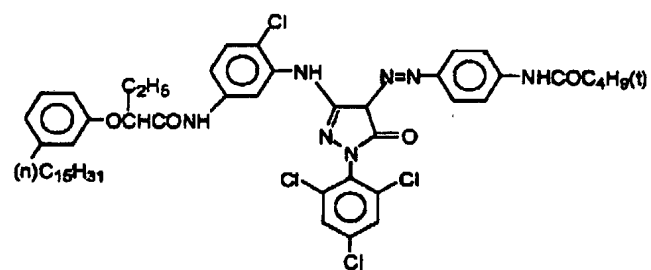
ExM-2



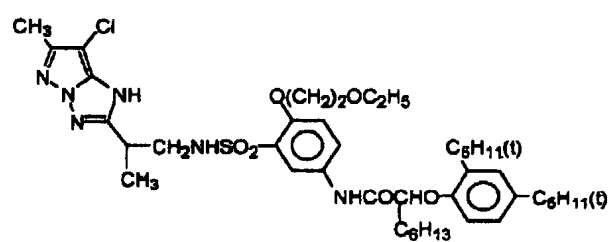
[0284]

[化19]

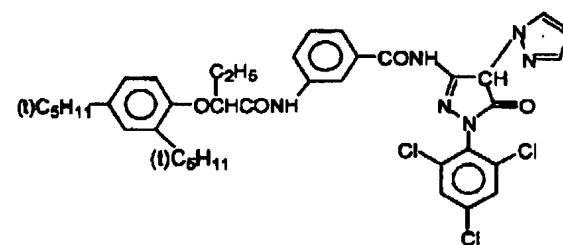
ExM-3



ExM-4



ExM-5

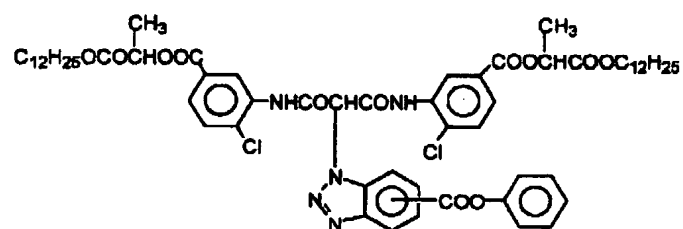


[0285]

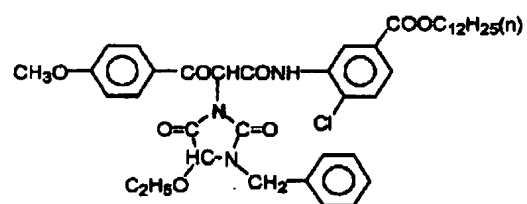
[化20]

75
ExY-1

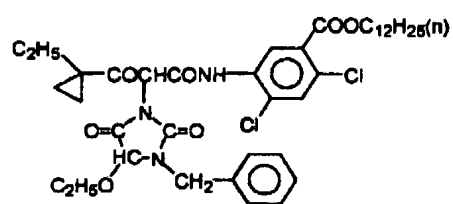
76



ExY-2



ExY-3



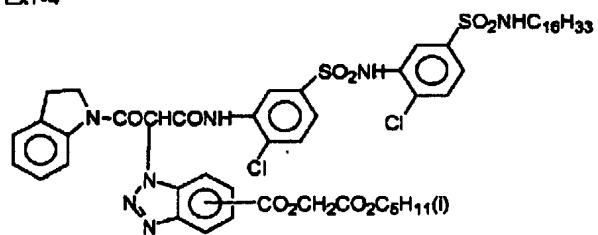
[0286]

[化21]

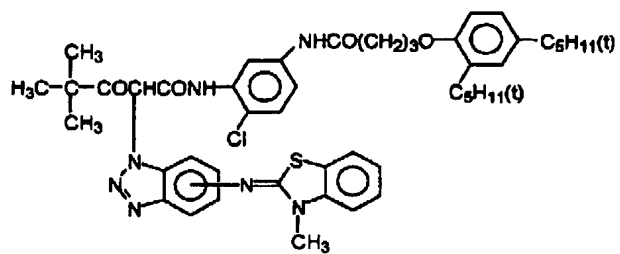
77

78

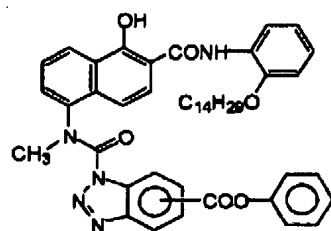
ExY-4



ExY-5



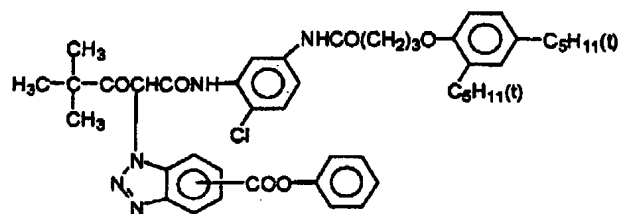
ExG-1



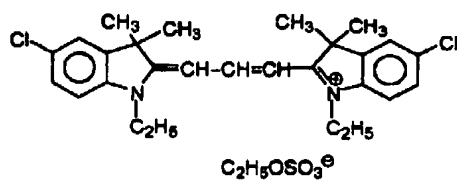
[0287]

30 {122}

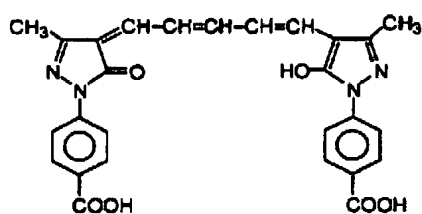
ExY-8



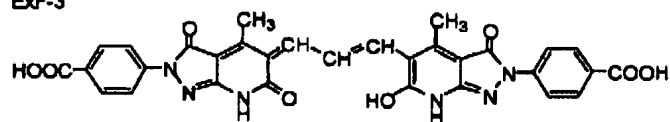
ExF-1



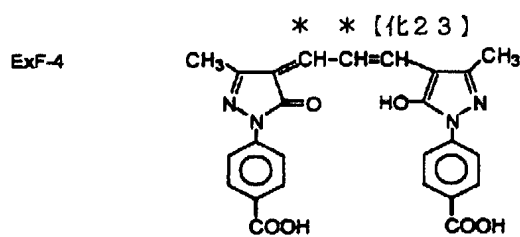
ExF-2



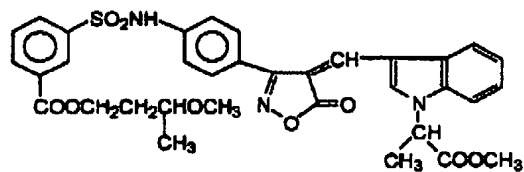
ExF-3



[0288]



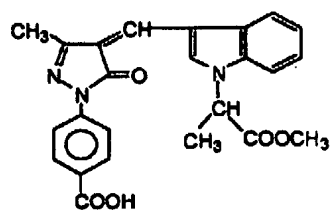
ExF-5



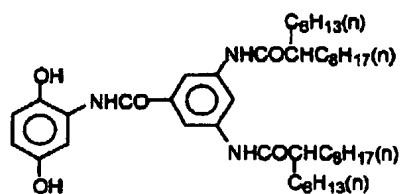
[0289]

[化24]

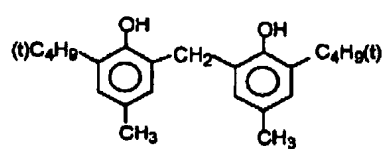
ExF-6



Cpd-1



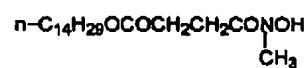
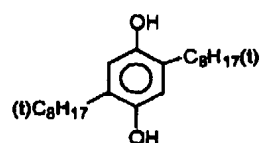
Cpd-2



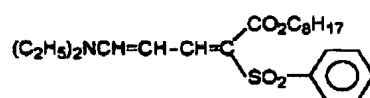
* * [化25]

Cpd-4

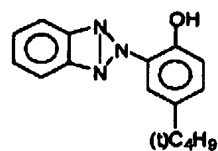
Cpd-3



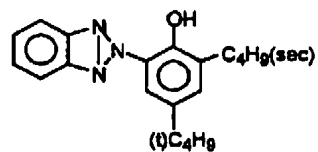
UV-1



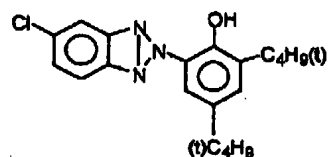
UV-2



UV-3



UV-4



[0290]

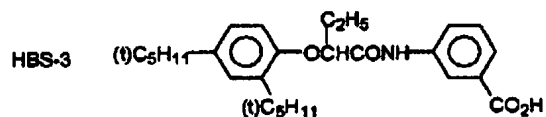
[0291]
[化26]

HBS-1 トリクレジルホスフェート

* [0292]

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

[化27]

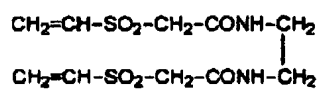


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

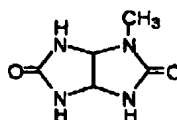
10

*

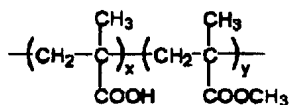
H-1



S-1

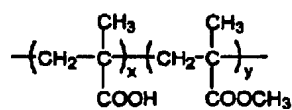


B-1



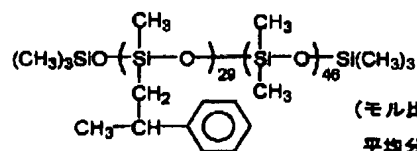
$x/y=10/90$ (重量比)
平均分子量: 約35,000

B-2



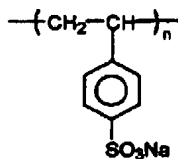
$x/y=40/60$ (重量比)
平均分子量: 約20,000

B-3



(モル比)
平均分子量: 約8,000

B-4



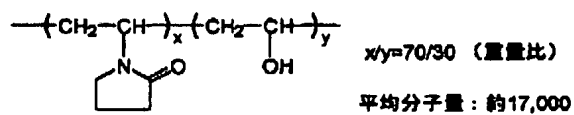
平均分子量: 約750,000

[0293]

[化28]

85
B-5

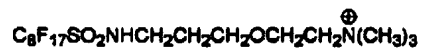
86



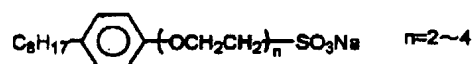
B-6



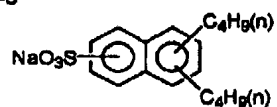
W-1



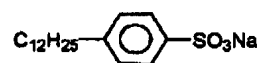
W-2



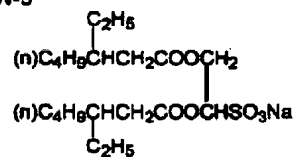
W-3



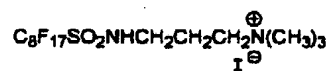
W-4



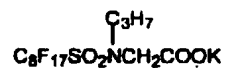
W-5



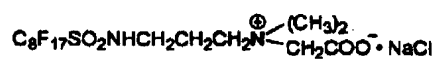
W-6



W-8

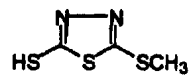


W-7

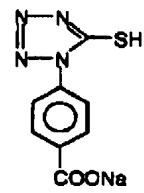


87

F-1

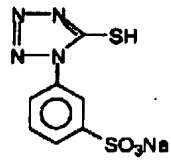


F-2

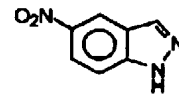


88

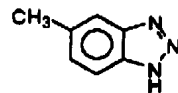
F-3



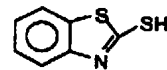
F-4



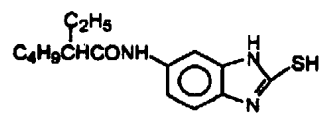
F-5



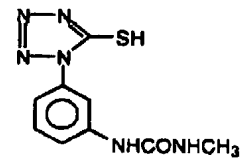
F-6



F-7



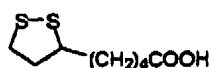
F-8



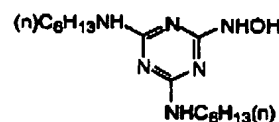
[0295]

[化30]

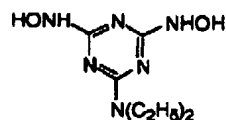
F-9



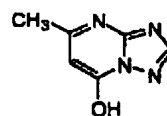
F-10



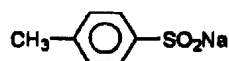
F-11



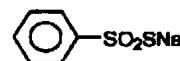
F-12



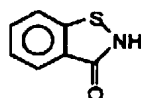
F-13



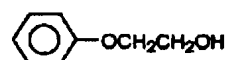
F-14



F-15



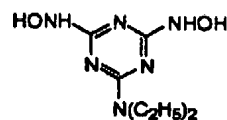
F-16



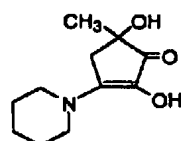
F-17



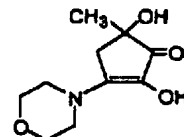
F-18



F-19



F-20



【0296】試料の評価法は以下の通り。富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流*

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 °C	20 mL	11.5L
漂 白	50秒	38.0 °C	5 mL	5L
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 mL	5L
水 洗	30秒	38.0 °C	17 mL	3L
安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 mL	3L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり（24Ex. 1本相当）。

【0299】安定液及び定着液は（2）から（1）への 50 向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着

*さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0297】処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【0298】

浴(2)へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。 *

(発色現像液)

ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3,5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N,N-ビス(2-スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3mg	-
4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン	0.05	-
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18。

【0303】

(漂白液)

1,3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1.0L	1.0L
pH[アンモニア水で調整]	4.6	4.0。

【0304】(定着(1)タンク液)上記漂白タンク液 ※6.8)。

と下記定着タンク液の5対95(容量比)混合液(pH※

【0305】

(定着(2))

チオ硫酸アンモニウム水溶液(750g/L)	240mL	720mL
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンサルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0L	1.0L
pH[アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45。

【0306】(水洗水)水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3m 50

92
*【0300】上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0301】以下に処理液の組成を示す。

【0302】

タンク液(g)	補充液(g)
3.0	3.0
0.3	0.3
3.9	5.3
39.0	39.0
1.5	2.0
1.3	0.3
1.3mg	-
0.05	-
2.4	3.3
4.5	6.5
1.0L	1.0L
10.05	10.18。

g/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0307】

93	94
(安定液) タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0.2
(平均重合度10)	
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1,2,4-トリアゾール	1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0L
pH	8.5。

【0308】試料の圧力性を評価する為に、以下に示す試験を行った。試料を25℃55%に調湿し、荷重4gを掛けた0.05mmの細針で乳剤面を一定方向に引っかいた後、先述した方法により露光および現像処理を行った。

【0309】得られた結果を表3にした。また、試料を上記と同様の引っかかり処理を行った後、第14層高感度青感性層の乳剤をそこに含まれる粒子に新たに転位線が*

*発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出し、その粒子を電子顕微鏡用のメッシュにのせ、電子線の損傷を防ぐように試料を液体窒素で冷却した状態で透過法により観察した。表中で、○印は細針による圧力減感がイエロー部でほとんど見られないことを意味し、×は圧力減感が見られたことを意味する。

【0310】

【表3】

表3

試料 No.	乳剤No.	相対感度 (青露光)	細針による 圧力減感	引っかかり後に応力転 位を含む粒子比率
101 比較例	A-1	100	×	93%
102 本発明	A-2	106	○	7%
103 比較例	A-3	104	×	95%
104 本発明	A-4	101	○	4%
105 本発明	A-5	107	○	6%
106 本発明	A-6	105	○	5%
107 本発明	A-7	106	○	5%
108 本発明	A-8	106	○	3%
109 比較例	A-9	65	○	75%
110 比較例	A-10	60	○	80%

【0311】表1と表3から明らかなように、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位線が存在しない粒子は応力転位の存在も少なく、圧力減感の見られない、圧力性に優れた乳剤であることが分かる。本発明の乳剤を※

※用いた試料102、104、105、106、107、および108は、高感度でありながら、かつ、圧力耐性に優れた多層カラー感光材料を実現することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G03C 1/035
1/015
7/00

識別記号

510

FI

G03C 1/035
1/015
7/00

ターコード(参考)

L

510

(49)

特開2001-92057

7/20

7/20